

# Extracting and analyzing analytes in analysis device, e.g. gas chromatograph, comprises using beak, such as hollow needle or tube having inner wall

**Publication number:** DE10024443

**Publication date:** 2001-11-29

**Inventor:** HECHT MICHAEL (DE)

**Applicant:** CHROMTECH GES FUER ANALYTISCHE (DE)

**Classification:**

**- International:** G01N30/18; G01N1/34; G01N30/00; G01N35/10; G01N30/00; G01N1/34; G01N35/10; (IPC1-7): G01N1/28; G01N30/04

**- european:** G01N30/18

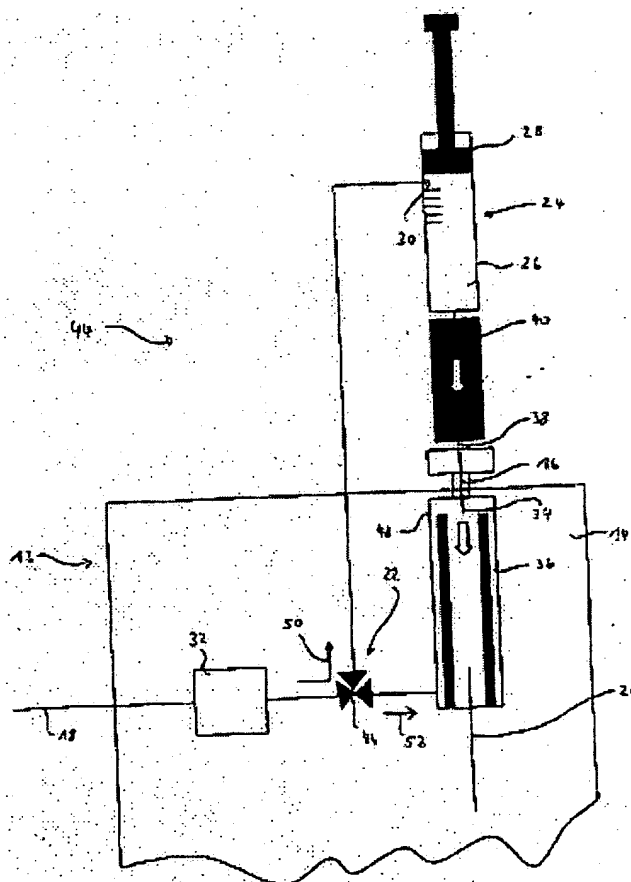
**Application number:** DE20001024443 20000519

**Priority number(s):** DE20001024443 20000519

Report a data error here

## Abstract of DE10024443

Extracting and analyzing analytes in an analysis device, e.g. a gas chromatograph (12), comprises using a beak (16), such as a hollow needle or tube having an inner wall as stationary phase partially with a coating on which the analytes adsorb. The sample (10) is rinsed repeatedly through the beak and the analytes are dissolved by desorption of the coating and inserted into the analysis device. Carrier fluid (18) passes through the beak during the desorption phase of the analytes and the analytes desorbed by the coating are inserted into the analysis device by means of the carrier fluid. An Independent claim is also included for a device for extracting and analyzing analytes. Preferred Features: The carrier fluid passes through the analysis device during the analysis phase and is fed to the analysis device via the beak during the desorption phase using a switching device (22). The beak is coupled to a gas-tight spray (24) having a cylinder (26) containing a piston (28). The sample is rinsed through the beak by repeatedly moving the piston up and down during the adsorption phase.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



71 Anmelder:  
Chromtech Gesellschaft für analytische  
Meßtechnik mbH, 65510 Idstein, DE

74 Vertreter:  
Vorbeck, W., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat., Pat.-Anw.,  
65510 Idstein

72 Erfinder:  
Hecht, Michael, 65510 Hünstetten, DE

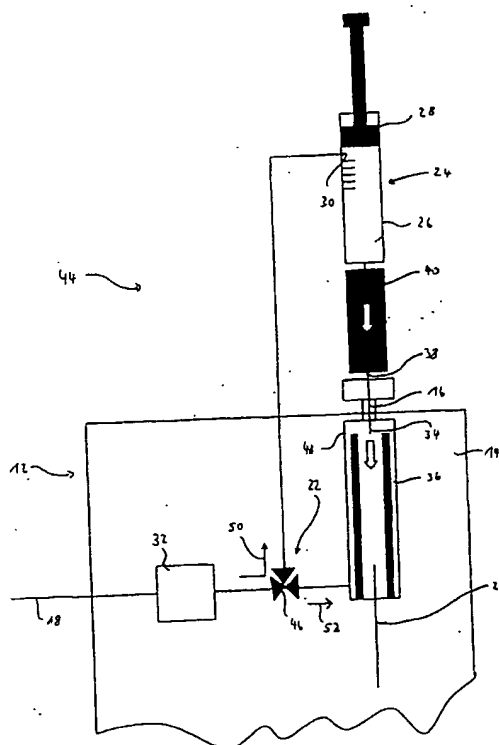
56 Entgegenhaltungen:  
DE 195 25 771 A1  
WO 99 31 480 A1

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren und Vorrichtung zur Extraktion von Analyten aus Proben und Analyse der Analyten

57 Es werden ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Extraktion von Analyten aus flüssigen oder gasförmigen Proben beschrieben, wobei die Analyten in einer Analysevorrichtung (12), z. B. einem Gaschromatograph (14), analysiert werden. Hierzu wird ein Tubus (16) eingesetzt, dessen Innenwandung als stationäre Phase wenigstens teilweise eine Beschichtung aufweist, an der die Analyten adsorbieren. Die Probe (10) wird wiederholt durch den Tubus (16) gespült, wobei die Analyten anschließend durch Desorption von der Beschichtung gelöst und in die Analysevorrichtung (12) eingebracht werden. Der Tubus (16) wird während der Desorptionsphase der Analyten von einem Trägerfluid (18) durchströmt, wobei das Trägerfluid die von der Beschichtung des desorbierten Analyten in die Analysevorrichtung (12) einbringt.



## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Extraktion von Analyten, insbesondere organischen oder anorganischen Stoffen oder Verbindungen, aus flüssigen oder gasförmigen oder festen Proben, und Analyse der Analyten in einer Analysevorrichtung, insbesondere einem Chromatographen, bevorzugt Gaschromatograph oder dergleichen, unter Einsatz eines Tubus, wie Hohnadel, Röhrchen, Kanüle oder dergleichen, dessen Innenwandung als stationäre Phase wenigstens teilweise eine Beschichtung aufweist, an der die Analyten adsorbieren, wozu die Probe wiederholt durch den Tubus gespült wird, anschließend die Analyten durch Desorption von der Beschichtung gelöst und in die Analysevorrichtung eingebracht werden.

[0002] Ein derartiges Verfahren bzw. eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens ist beispielsweise aus der DE 195 25 771 A1 bekannt. In dieser Druckschrift ist ein Verfahren zur Feststoff-Phasen-Extraktion von interessierenden Komponenten beschrieben, bei dem eine Spritze verwendet wird, wobei die innere Oberfläche der Kanüle oder Nadel mindestens teilweise mit einer stationären Phase beschichtet ist. Die Erfindung kann manuell mit einer Spritze, die typischerweise für manuelle Injektionen verwendet wird, oder automatisch beispielsweise mittels eines Autosamplers durchgeführt werden. Im allgemeinen wird die Nadel in ein Probengefäß, das eine flüssige oder gasförmige Probe mit den interessierenden Komponenten enthält, eingeführt. Eine Menge der Probe wird durch die Nadel in den Behälter der Spritze angesaugt und dann zurück in das Probengefäß gespritzt. Dieser Prozeß wird mehrmals wiederholt, bis die interessierenden Komponenten in die Beschichtung der stationären Phase auf der inneren Oberfläche der Nadel eindiffundieren und beispielsweise ein Gleichgewicht erreicht ist. Anschließend wird die Probe aus der Spritze zurück in das Probengefäß eingeführt, so daß die Spritze geleert ist. Dann wird die Nadel von dem Probengefäß zurückgezogen und beispielsweise direkt in einen Injektionseinlaß eines chromatographischen Gerätes für eine Injektion vom thermischen Desorptionstyp eingeführt. Dabei desorbieren die Analyten von der Beschichtung der Nadel und können beispielsweise in dem chromatographischen Gerät analysiert werden. Es sind auch weitere Ausführungsbeispiele in dieser Druckschrift beschrieben, wobei die Analyten mittels einer relativ kleinen Menge Lösungsmittel von der Beschichtung desorbiert werden und dann dieses mit den Analyten angereicherte Lösungsmittel dem chromatographischen Gerät zugeführt wird. Schließlich wird auch eine vollautomatische Extraktion und Injektion in dieser Druckschrift beschrieben. Der gesamte Offenbarungsgehalt dieser Druckschrift De 195 25 771 A1 wird durch ausdrücklichen Verweis in den Offenbarungsgehalt der vorliegenden Anmeldung mit aufgenommen.

[0003] Obwohl sich dieses Verfahren und diese Vorrichtung in der Praxis recht gut bewährt haben, besteht das Problem, daß bei der thermischen Desorption der Analyten von der Beschichtung und Einbringen der Analyten in ein Analysegerät nicht sämtliche vorher adsorbierten Analyten in das Analysegerät gelangen und somit die Genauigkeit bzw. Empfindlichkeit der Analyse der Analyten nicht optimal ist. Der Grund besteht darin, daß die desorbierten Analyten aus dem Tubus nicht nur in das Analysegerät hineingelangen, sondern auch am anderen Ende des Tubus beispielsweise in den Zylinder der angeschlossenen Spritze eintreten. Zwar könnten diese in den Spritzenzylinder eingetretenen Analyten mit der dort ebenfalls vorhandenen Luft durch Herunterdrücken des Spritzenkolbens ebenfalls in das Analysegerät befördert werden, doch ist dies nachteilig, da die ebenfalls in

das Analysegerät eintretende Luft die Messung im Analysegerät verfälschen kann. Auch besteht das Problem, daß der in der Luft vorhandene Sauerstoff die Analyten oxidieren kann. Weiterhin ist ein derartiger pulsierender Ausstoß von Analyten und Luft aus der Spritze nicht vorteilhaft in Bezug auf die Regelung des Durchflusses des Trägerfluids durch eine Trennsäule des Chromatographen. Diese Regelung soll dafür sorgen, daß das Trägergas bzw. die Trägerflüssigkeit im wesentlichen konstant durch eine Trennsäule des Gas- oder Flüssigkeits-Chromatographen fließt. Eine pulsierende Zufuhr der Analyten und der Luft aus dem Spritzenzylinder könnte insoweit diese Regelung stören und zu weiteren Meßungenauigkeiten führen. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die herkömmlichen Verfahren und Vorrichtungen relativ lange Zeitdauer zur Abarbeitung einer Probe benötigen.

[0004] Demgegenüber liegt der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren mit den eingangs genannten Merkmalen dahingehend weiterzubilden, daß die Meßgenauigkeit bzw. -empfindlichkeit gesteigert und gegebenenfalls der Extraktionszeit- und/oder Meßzeitzyklus verkürzt werden.

[0005] Diese Aufgabe wird bei dem Verfahren mit den eingangs genannten Merkmalen im wesentlichen dadurch gelöst, daß der Tubus während der Desorptionsphase der Analyten von einem Trägerfluid durchströmt wird und die von der Beschichtung desorbierten Analyten mittels des Trägerfluids in die Analysevorrichtung eingebracht werden.

[0006] Aufgrund dieser Maßnahme werden die von der Beschichtung desorbierten Analyten praktisch vollständig in die Analysevorrichtung transportiert, um dort analysiert werden zu können. Das durch den Tubus strömende Trägergas nimmt die desorbierten Analyten gerichtet aus dem Tubus mit und befördert die Analyten in das Analysegerät, so daß im Vergleich zum Stand der Technik eine größere Menge von Analyten in das Analysegerät gelangt. Im übrigen besteht jedoch auch die Möglichkeit, die nach dem Stand der Technik übliche Menge von desorbierten Analyten mittels des Trägerfluids in einem kürzeren Zeitraum in das Analysegerät zu transportieren. Bevorzugt wird der Fluß des Trägerfluids durch den Tubus während der Desorptionsphase der Analyten in etwa konstant gehalten, so daß auch etwaige negative Einflüsse auf eine Regelung des Flusses eines Trägerfluids in der Analysevorrichtung nicht zu befürchten sind. Dabei steht es frei, den Fluß des Trägergases durch den Tubus gegebenenfalls zu variieren, wobei die Variationen in solchen Bereichen gehalten werden, daß die Regelung des Trägergasflusses der Analysevorrichtung auf Flußschwankungen entsprechend reagieren kann.

[0007] Nach einer ersten vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung durchströmt das Trägerfluid während der Analysephase nur die Analysevorrichtung, insbesondere den Gaschromatographen, z. B. dessen Injektor und/oder Kapillarsäule, und wird während der Desorptionsphase mittels einer Umschaltvorrichtung oder dergleichen über den Tubus zur Analysevorrichtung geleitet. Insoweit wird der ohnehin in einem Chromatographen vorhandene Trägerfluidstrom dazu benutzt, die Analyten während der Desorptionsphase gerichtet aus dem Tubus in die Analysevorrichtung zu spülen. Sobald die Desorptionsphase beendet ist, wird der Trägergasstrom mittels der Umschaltvorrichtung unmittelbar – ohne Umweg über den Tubus – wieder z. B. auf den Injektor bzw. die Kapillarsäule des Gaschromatographen oder Flüssigkeitschromatographen geleitet. Diese Maßnahmen hat auch den Vorteil, daß der Fluß des Trägergases durch die Analysevorrichtung, beispielsweise die Kapillarsäule des Gaschromatographen durch die ohnehin vorhandene Druck- bzw. Fluß-Regelung nicht nur während der Analysephase,

sondern auch während der Desorptionsphase konstant gehalten werden kann, da mittels der Regelung etwaig auftretende Durchfluß-Widerstandsänderungen aufgrund der Umschaltung auf den Tubus bzw. die Kapillarsäule ausgeschaltet bzw. ausgegeregelt werden. Die Umschaltvorrichtung wird zu Beginn der Desorptionsphase betätigt, so daß das Trägergas durch den Tubus zur Analysevorrichtung strömt. Nach Beendigung der Desorptionsphase wird die Umschaltvorrichtung beispielsweise prozeß- oder zeitgesteuert umgeschaltet, so daß nun das Trägergas wieder direkt durch die Analysevorrichtung, beispielsweise durch die Kapillarsäule des Chromatographen strömt.

[0008] Nach einer anderen bevorzugten Ausgestaltung ist der Tubus Bestandteil einer insbesondere gasdichten Spritze, die einen Zylinder sowie einen in dem Zylinder geführten Kolben aufweist, wobei durch wiederholte Auf- und Abbewegung des Kolbens während der Adsorptionsphase die Probe durch den Tubus gespült wird. Insoweit ist sichergestellt, daß die Zeitdauer der Adsorptionsphase reduziert ist und dennoch ein hoher Anteil an Analyten an der Beschichtung adsorbiert, bis beispielsweise ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der stationären Phase der Beschichtung und den mobilen Analyten erreicht ist. Mit der Zahl der Füll- bzw. Pumpzyklen erhöht sich die Menge an extrahierten Analyten. Das Verteilungsgleichgewicht stellt sich nach einer recht hohen Zahl von Füllzyklen, beispielsweise im Bereich von 20 bis 30 Füllzyklen, ein. Auch die Geschwindigkeit, mit der die Probe durch den Tubus hindurchfließt, hat Einfluß auf die Zeitdauer, nach der das Verteilungsgleichgewicht und damit der Endpunkt der Extraktion erreicht wird. Eine hohe Fließgeschwindigkeit beschleunigt die Extraktion der Analyten aus der Probe. Limitiert wird die Fließgeschwindigkeit im wesentlichen durch die Dimensionierung der Nadel und die Viskosität der Probe.

[0009] Nach einer anderen vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung ist im Bereich des oberen Totpunktes des Kolbens die Zylinderwand des Zylinders mit einer Durchbrechung, beispielsweise einem Seitenloch oder dergleichen versehen, durch die insbesondere nach Entfernung der Probe aus dem Zylinder während der Desorptionsphase das Trägerfluid in den Zylinder eingeleitet wird und durch den mit dem Zylinder verbundenen Tubus in die Analysevorrichtung ausströmt. Es besteht somit die Möglichkeit, die Durchbrechung in der Zylinderwand über einen Schlauch mit der Umschaltvorrichtung für das Trägerfluid zu verbinden, so daß das Trägerfluid entweder in den Zylinder der Spritze oder beispielsweise in die Trennsäule des Chromatographen geleitet werden kann. Soll die Spülung mit Trägergas durch den Tubus erfolgen, ist es lediglich erforderlich, daß der Kolben der Spritze im Bereich des oberen Totpunktes angeordnet ist, so daß Strömungsverbindung zwischen der Durchbrechung und dem Zylinder bzw. dem Tubus besteht.

[0010] Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß die Strömungsgeschwindigkeit bzw. die Durchflußmenge oder auch der Druck des Trägerfluids über eine Regelung, insbesondere eine Druck-/Fluß-Regelung auf einen im wesentlichen konstanten Wert geregelt wird oder werden, der während der Desorptions- und Analysephase der Analyten aufrechterhalten wird.

[0011] Ein weiterer Vorteil besteht nach einer an sich unabhängigen Ausgestaltung der Erfindung darin, daß das ausgangsseitige Ende des Tubus während der Desorptionsphase in die Analysevorrichtung beispielsweise in einen Injektor eingebracht ist, dessen Temperatur gesteuert einstellbar ist. Der Injektor kann beispielsweise als temperaturprogrammierbarer Injektor ausgebildet sein, der kühlbar bzw. erwärmbar ist, und dessen Temperatur gesteuert auf vorein-

stellbare Werte eingestellt werden kann.

[0012] Dabei wird nach einer anderen vorteilhaften, an sich unabhängigen Ausgestaltung der Erfindung der Injektor der Analysevorrichtung während der Desorptionsphase auf Werte im Bereich von ca.  $-150^{\circ}\text{C}$  bis  $+40^{\circ}\text{C}$  gekühlt, so daß die von dem Trägergas aus dem Tubus in den kalten Injektor gespülten Analyten refocussiert werden. Der obere Temperaturwert der Kühltemperatur wird unter anderem durch die Temperatur des Säulenofens für beispielsweise die Kapillarsäule bestimmt und sollte wenigstens ca.  $10^{\circ}\text{C}$  unterhalb der Temperatur des Säulenofens liegen.

[0013] Weiterhin hat es sich als vorteilhaft erwiesen, daß der außerhalb der Analysevorrichtung bzw. dem Injektor befindliche Abschnitt des Tubus während der Desorptionsphase mittels einer Heizvorrichtung auf Werte im Bereich von ca.  $100^{\circ}\text{C}$  bis  $250^{\circ}\text{C}$  erwärmt wird, so daß die Analyten rasch von der Beschichtung desorbieren und in den insbesondere gekühlten Injektor eingeleitet werden.

[0014] Nach einer weiteren Ausgestaltung des Verfahrens wird nach Beendigung der Desorptionsphase der Tubus aus der Analysevorrichtung bzw. dem Injektor entfernt sowie der Strom des Trägerfluids mittels der Umschaltvorrichtung wieder direkt auf die Analysevorrichtung, insbesondere einen Injektor bzw. eine Kapillarsäule derselben umgeschaltet, so daß nun die Analysephase beginnen kann.

[0015] Hierbei hat es sich auch als vorteilhaft erwiesen, daß die Analysevorrichtung insbesondere der Injektor nach Beendigung der Desorptionsphase zu Beginn der Analysephase in einer bevorzugt kurzen Zeitdauer, insbesondere in einer Größenordnung von etwa 5 sec bis 30 sec bevorzugt ca. 15 sec aufgeheizt wird, bevorzugt auf Werte im Bereich von  $100^{\circ}\text{C}$  bis  $350^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt ca.  $200^{\circ}\text{C}$  bis ca.  $250^{\circ}\text{C}$ . Aufgrund dieser Maßnahme ergibt sich der Vorteil gegenüber einem konstant heißen Injektor, daß insbesondere bei leicht flüchtigen Analyten eine verbesserte Refocussierung vorliegt, so daß bei der nachfolgenden Analyse das Analysediagramm bzw. der Meßgraph oder das Chromatogramm besser aufgelöste, schmalere Peaks aufweist, wodurch die Nachweisempfindlichkeit und Auflösung im Hinblick auf die im Analyten enthaltenen Stoffe oder Verbindungen weiter verbessert wird.

[0016] Ein besonderer Vorteil des Verfahrens besteht auch darin, daß der außerhalb der Probe befindliche Abschnitt des Tubus während der Adsorptionsphase, in der das ausgangsseitige freie Ende des Tubus sich in der Probe befindet, mittels Kühlmitteln, beispielsweise flüssigem Stickstoff, Kohlendioxyd, gekühlter Druckluft oder einem Peltier-Element, gekühlt wird. Durch diese Maßnahme wird eine größtmögliche Adsorption der Analyten an der Beschichtung der Innenwand des Tubus erreicht. Besonders bei sehr leicht flüchtigen Analyten ergibt sich der Vorteil der besseren Adsorption, so daß auf größere Schichtdicken der Beschichtung der Kanüle verzichtet werden kann. Diese Maßnahme kann auch unabhängig von dem speziellen Extraktionsverfahren oder dem der Extraktion nachfolgenden speziellen Analyseverfahren zum Einsatz gelangen. Der Kühltemperaturbereich liegt von Vorteil zwischen ca.  $0^{\circ}\text{C}$  und  $15^{\circ}\text{C}$ , bevorzugt bei ca.  $5^{\circ}\text{C}$  bis  $10^{\circ}\text{C}$ , so daß Wasser bzw. -dampf nicht ausfrieren und den Tubus verstopfen kann.

[0017] Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Extraktion und Analyse von Analyten in einer Probe, insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer insbesondere gasdichten Spritze und einem Tubus oder dergleichen, dessen Innenwandung zumindest teilweise eine Beschichtung aufweist und mit einer Analysevorrichtung zur Analyse der Analyten, wobei in einer Adsorptionsphase die Analyten der Probe auf der Beschichtung adsorbieren und in einer De-

sorptionsphase die Analyten von der Beschichtung in die Analysevorrichtung eingebracht werden. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß in der Desorptionsphase ein Trägerfluid durch den Tubus geleitet wird, welches die Analyten zur Analysevorrichtung transportiert.

[0018] Nach einer Ausgestaltung ist die Analysevorrichtung als Chromatograph, insbesondere Gaschromatograph ausgebildet, wobei das Trägerfluid mittels einer Umschaltvorrichtung, insbesondere einem Mehrwegeventil, bevorzugt einem 3/2-Wegeventil oder dergleichen, entweder durch den Tubus zur Analysevorrichtung oder direkt zur Analysevorrichtung bzw. einem Injektor bzw. einer Kapillarsäule des Gaschromatographen geleitet wird.

[0019] Bevorzugt wird das Trägerfluid von der Umschaltvorrichtung durch eine Durchbrechung im Zylinder der Spritze zum Tubus geführt.

[0020] Weiterhin hat es sich nach einer unabhängigen Ausgestaltung der Erfindung als vorteilhaft erwiesen, daß der Tubus bzw. ein Abschnitt des Tubus während der Adsorptionsphase von einer Kühlvorrichtung gekühlt oder mit Kühlmittel beaufschlagt wird.

[0021] Auch besteht nach einer Ausgestaltung der Vorrichtung die Möglichkeit, daß der Tubus bzw. ein Abschnitt des Tubus während der Desorptionsphase durch eine Heizvorrichtung erwärmt wird.

[0022] Weiterhin zeichnet sich die Erfindung nach einer unabhängigen Ausgestaltung dadurch aus, daß ein Injektor des Gaschromatographen mittels einer Kühl-/Heizvorrichtung während der Desorptionsphase gekühlt und nach deren Beendigung zu Beginn der Analysephase insbesondere rasch erwärmt wird.

[0023] Die Vorrichtung zur Extraktion und Analyse eignet sich auch dazu, mittels eines Automaten, zum Beispiel einem Autosampler, modifiziert zu werden, so daß die Analyten aus den Proben halb- oder vollautomatisch extrahiert und anschließend analysiert werden können.

[0024] Dazu werden bevorzugt während der Adsorptionsphase die Spritze mittels des Automaten betätigt und/oder die Spritze der Probe bzw. der Analysevorrichtung durch den Automaten zugeführt und/oder die Umschaltvorrichtung für das Trägerfluid von dem Automaten gesteuert und/oder die Heiz- und/oder Kühlvorrichtung von dem Automatenablauf gesteuert geschaltet.

[0025] Die Vorteile der vorstehend angegebenen Vorrichtung entsprechen im wesentlichen den Vorteilen des beschriebenen Verfahrens.

[0026] Weitere Merkmale, Vorteile, Anwendungsmöglichkeiten und Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung der Ausführungsbeispiele. Dabei bilden alle beschriebenen und/oder bildlich dargestellten Merkmale für sich oder in beliebiger, sinnvoller Kombination den Gegenstand vorliegender Erfindung, auch unabhängig von ihrer Zusammenfassung in den Ansprüchen oder deren Rückbeziehung.

[0027] Es zeigen:

[0028] Fig. 1 eine schematische Darstellung eines Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Vorrichtung,

[0029] Fig. 2 eine schematische Darstellung der Vorrichtung zur Extraktion während der Adsorptionsphase der Analyten und

[0030] Fig. 3 eine schematische Darstellung eines weiteren Ausführungsbeispiels der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit einem temperaturprogrammierbaren Injektor.

[0031] In den Fig. 1 und 3 ist die Vorrichtung 44 zur Extraktion und Analyse von Analyten einer Probe 10 dargestellt. Die Vorrichtung 44 umfaßt als Analysevorrichtung 12 einen Chromatographen, insbesondere Gaschromatographen 14, der einen Injektor 36, eine Kapillarsäule 20 sowie

ein Trägerfluid 18, insbesondere ein Trägergas, aufweist. Das Trägerfluid 18 wird durch eine Regelung 32 zu einer Umschaltvorrichtung 22, die als Mehrwegeventil 46, insbesondere 3/2-Wegeventil ausgebildet ist, geführt. Das Mehrwegeventil 46 kann beispielsweise ein elektrisch umschaltbares Ventil sein. Von dem Mehrwegeventil 46 kann das Trägerfluid 18 entweder in die Strömungsrichtung 52 zum Injektor 36 bzw. zur Kapillarsäule 20 oder aber in Strömungsrichtung 50 geleitet werden. In Strömungsrichtung 50 wird das Trägerfluid 18 durch einen Tubus 16 geleitet, der an der Innenwandung zumindest teilweise mit einer Beschichtung belegt ist, und tritt aus dem Tubus 16 kommend in die Analysevorrichtung 12, z. B. den Injektor 36 bzw. die Kapillarsäule 20 ein. Dieser Tubus 16 kann gemäß Fig. 2 mit einer Spritze 24 gekoppelt sein, die einen Zylinder 26 und einen Kolben 28 aufweist. In einer Seitenwand des Zylinders 26 ist eine Durchbrechung 30 vorgesehen, durch die das Trägerfluid 18 in den Zylinder 26 der Spritze 24 einströmen und aus dem Tubus 16 wieder austreten kann.

[0032] In Fig. 2 befindet sich der Tubus 16 in der Probe 10, wobei in diesem Ausführungsbeispiel die Analyten in der Gasphase entnommen werden (Head-Space-Modus). Während der Pumpbewegung des Kolbens 28 der Spritze 24 wird der beschichtete Tubus 16 bzw. ein Abschnitt 38 des Tubus 16 durch Kühlmittel 42 oder eine Kühlvorrichtung gekühlt, wobei das freie Ende 34 des Tubus 16 in die Probe 10 eintaucht. Durch Einsatz dieser Kühlmittel 42 wird während der Adsorptionsphase eine verbesserte Adsorption der Analyten an der Beschichtung des Tubus 16 erreicht. Besonders bei sehr leicht flüchtigen Analyten ergibt sich der Vorteil der verbesserten Adsorption, so daß auf größere Dicken der Beschichtung in dem Tubus 16 verzichtet werden kann. Die Dicke der Beschichtung liegt im Bereich zwischen 5 und 10 µm, wobei die Beschichtung selbst aus einer konventionellen Methylsilikonphase besteht. Es versteht sich, daß diese Maßnahmen auch bei der Entnahme von Analyten in der Flüssigphase zur Anwendung gelangen können, wobei in diesem Fall auf eine Kühlung des Tubus 16 verzichtet werden kann.

[0033] Zur Anreicherung des Analyten an der Beschichtung wird die Probe wiederholt durch den Tubus 16 gespült, bis der Adsorptionsvorgang bzw. die Extraktion des Analyten abgeschlossen ist. Anschließend wird der Tubus 16 gemäß dem Ausführungsbeispiel der Fig. 1 in einen beispielsweise heißen Injektor 36 des Gaschromatographen 14 eingeführt, wobei der Tubus 16 erwärmt wird und die Analyten von der Beschichtung desorbieren. Zu Beginn des Desorptionsvorganges wird die Umschaltvorrichtung 22 für das Trägerfluid 18 in Strömungsrichtung 50 geschaltet, so daß die von der Beschichtung desorbierten Analyten mittels des Trägerfluids 18 in den heißen Injektor 36 transportiert werden. Dabei sorgt die Regelung 32 des Drucks oder des Durchflusses des Trägerfluids 18 für einen Ausgleich etwa vorhandener Durchfluß-Widerstandsänderungen im Vergleich zur vorher eingestellten Strömungsrichtung 52. Somit ist der Fluß des Trägerfluids 18 über die Kapillarsäule 20 unabhängig von der Strömungsrichtung, im vorliegenden Fall die Strömungsrichtung 50 oder Strömungsrichtung 52. Nach Beendigung der Desorptionsphase, wenn die Analyten aus dem Tubus 16 in den Injektor 36 gelangt sind, wird die Umschaltvorrichtung 22 wieder umgeschaltet, so daß das Trägerfluid 18 nun in Strömungsrichtung 52 – ohne Umweg über die Spritze 24 bzw. den Tubus 16 – hin zum Injektor 36 sowie zur Kapillarsäule 20 strömt. Anschließend beginnt der Analysevorgang zur meßtechnischen Erfassung der in den Analyten bzw. der Probe 10 enthaltenen Stoffe oder Verbindungen.

[0034] Die Vorrichtung 44 gemäß dem Ausführungsbeispiel

spiel der Fig. 3 weist folgenden Unterschied zum Ausführungsbeispiel der Fig. 1 auf. Der Injektor 36 ist als temperaturprogrammierbarer Injektor mit einer Kühl-/Heizvorrichtung 48 ausgebildet. Weiterhin wird ein Abschnitt 38 des Tubus 16 oberhalb des freien Endes 34 von einer Heizvorrichtung 40 beaufschlagt. Der mit Analyten belegte Tubus 16 wird durch die Heizvorrichtung 40 in den zunächst gekühlten Injektor 36 gefahren, so daß sich der Abschnitt 38 des Tubus 16 in der Heizvorrichtung 40 und das freie Ende 34 des Tubus 16 in dem Injektor 36 befindet. Der Tubus 16 wird mittels der Heizvorrichtung 40 in eine heiße Phase überführt, so daß die Analyten rasch von der Beschichtung des Tubus 16 desorbieren. Durch das Trägerfluid 18, welches während der Desorptionsphase in Strömungsrichtung 50 durch den Tubus 16 strömt, werden die desorbierten Analyten aus der heißen Phase des Tubus 16 in den gekühlten, kalten Injektor 36 gespült und dort refocussiert. Nach vollständiger Beendigung der Desorptionsphase wird der Tubus 16 aus dem Injektor 36 gefahren, die Strömungsrichtung des Trägerfluids 18 durch die Umschaltvorrichtung 22 wieder in Strömungsrichtung 52 geschaltet, wobei der Injektor 36 in einer kurzen Zeitdauer von ca. 15 Sekunden auf ca. 200°C bis ca. 250°C aufgeheizt wird. Durch diese Maßnahme ergibt sich ein Vorteil gegenüber einem konstant heißen Injektor, insbesondere bei der Analyse sehr leicht flüchtiger Analyten, und zwar aufgrund der besseren Refocussierung. Bei der anschließenden Analyse der in den Analyten enthaltenen Stoffe und Verbindungen ergeben sich erheblich besser aufgelöste, schmalere Peaks, wodurch die Nachweisempfindlichkeit verbessert wird.

[0035] Das Verfahren bzw. die Vorrichtung können vorteilhaft mittels eines Autosamplers, beispielsweise auf einem CTC Combi Pal der Firma CTC Analytics AG, Schweiz, durchgeführt werden. Diese Vorrichtung ist insoweit zu modifizieren, als eine Umsteuerung der Strömungsrichtung 50, 52 des Trägerfluids mittels der Umschaltvorrichtung 22 durchführbar ist. Weiterhin ist die Heizvorrichtung 40 sowie ein temperaturprogrammierbarer Injektor 36 mit einer Kühl-/Heizvorrichtung 48 vorzusehen.

#### Bezugszeichenliste

10	Probe	
12	Analysevorrichtung	
14	Gaschromatograph	
16	Tubus	
18	Trägerfluid	
20	Kapillarsäule	
22	Umschaltvorrichtung	
24	Spritze	
26	Zylinder	
28	Kolben	
30	Durchbrechung	
32	Regelung	
34	freies Ende	
36	Injektor	
38	Abschnitt	
40	Heizvorrichtung	
42	Kühlmittel	
44	Vorrichtung	
46	Mehrwegventil	
48	Kühl-/Heizvorrichtung	
50	Strömungsrichtung (während Desorptionsphase)	
52	Strömungsrichtung (während Analysephase)	

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Extraktion von Analyten, insbeson-

dere organischen oder anorganischen Stoffen oder Verbindungen, aus flüssigen oder gasförmigen oder festen Proben (10) und Analyse der Analyten in einer Analysevorrichtung (12), insbesondere Chromatograph, wie Gaschromatograph (14) oder dergleichen, unter Einsatz eines Tubus (16), wie Hohlzylinder, Röhre, Kanüle oder dergleichen, dessen Innenwandung als stationäre Phase wenigstens teilweise eine Beschichtung aufweist, an der die Analyten adsorbieren, wozu die Probe (10) wiederholt durch den Tubus (16) gespült wird, anschließend die Analyten durch Desorption von der Beschichtung gelöst und in die Analysevorrichtung (12) eingebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß der Tubus (16) während der Desorptionsphase der Analyten von einem Trägerfluid (18) durchströmt wird und die von der Beschichtung desorbierten Analyten mittels des Trägerfluids (18) in die Analysevorrichtung (12) eingebracht werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerfluid (18) während der Analysephase die Analysevorrichtung (12), insbesondere den Gaschromatographen (14), z. B. dessen Kapillarsäule (20), durchströmt und während der Desorptionsphase mittels einer Umschaltvorrichtung (22) oder dergleichen über den Tubus (16) zur Analysevorrichtung (12) geleitet wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerfluid (18) nach Beendigung der Desorptionsphase mittels der Umschaltvorrichtung (22) wieder durch die Analysevorrichtung (12), insbesondere den Gaschromatographen (14) bzw. dessen Kapillarsäule (20), geleitet wird.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Tubus (16) mit einer insbesondere gasdichten Spritze (24) gekoppelt ist, die einen Zylinder (26) sowie einen in dem Zylinder (26) geführten Kolben (28) aufweist, wobei durch wiederholte Auf- und Abbewegung des Kolbens (28) während der Adsorptionsphase die Probe (10) durch den Tubus (16) gespült wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich des oberen Totpunktes des Kolbens (28) die Zylinderwand des Zylinders (26) eine Durchbrechung (30), z. B. ein Seitenloch oder dergleichen, aufweist, durch die insbesondere nach Entfernung der Probe (10) aus dem Zylinder (26) während der Desorptionsphase das Trägerfluid (18) in den Zylinder (26) eingeleitet wird und durch den mit dem Zylinder (26) gekoppelten Tubus (16) insbesondere in die Analysevorrichtung (12) ausströmt.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Strömungsgeschwindigkeit und/oder die Durchflußmenge und/oder der Druck des Trägerfluids (18) über eine Regelung (32), insbesondere eine Druck-/Fluß-Regelung auf einen bevorzugten im wesentlichen konstanten Wert geregelt wird oder werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das ausgangsseitige freie Ende (34) des Tubus (16) während der Desorptionsphase in die Analysevorrichtung (12), z. B. in einen Injektor (36) eingebracht ist, dessen Temperatur gesteuert einstellbar ist.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Analysevorrichtung (12), insbesondere der Injektor (36), während der Desorptionsphase gekühlt wird, bevorzugt auf Werte im Bereich von ca. -150°C bis +40°C.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der außerhalb der Analysevorrichtung (12) bzw. des Injektors (36) befindliche Abschnitt (38) des Tubus (16) während der Desorptionsphase mittels einer Heizvorrichtung (40) erwärmt wird, bevorzugt auf Werte im Bereich von ca. 100°C bis ca. 250°C.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß nach Beendigung der Desorptionsphase der Tubus (16) aus der Analysevorrichtung (12) bzw. dem Injektor (36) entfernt sowie der Strom des Trägerfluids (18) mittels der Umschaltvorrichtung (22) von dem Tubus (16) direkt auf die Analysevorrichtung (12) bzw. eine Kapillarsäule (20) dieser Analysevorrichtung (12) umgeschaltet wird.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Analysevorrichtung (12), insbesondere der Injektor (36), nach Beendigung der Desorptionsphase während der Analysephase in einer bevorzugt kurzen Zeitdauer, insbesondere einer Größenordnung von etwa 5 sec bis 30 sec, bevorzugt ca. 15 sec, aufgewärmt wird, bevorzugt auf Werte im Bereich von 100°C bis 350°C, insbesondere ca. 200°C bis ca. 250°C.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der außerhalb der Probe (10) befindliche Abschnitt (38) des Tubus (16) während der Adsorptionsphase, in der das ausgangsseitige freie Ende (34) des Tubus (16) sich in der Probe (10) befindet, mittels Kühlmitteln (12), beispielsweise flüssigem Stickstoff, Kohlendioxyd, gekühlter Druckluft, oder durch ein Peltier-Element auf Werte im Bereich von ca. 0°C bis 15°C, bevorzugt 5°C bis 10°C, gekühlt wird.

13. Vorrichtung (44) zur Extraktion und Analyse von Analyten einer Probe (10), insbesondere zur Durchführung des Verfahrens nach einem der vorhergehenden Ansprüche, mit einer insbesondere gasdichten Spritze (24) und einem Tubus (16) oder dergleichen, dessen Innenwandung zumindest teilweise eine Beschichtung aufweist, und mit einer Analysevorrichtung (12), wobei in einer Adsorptionsphase die Analyten der Probe (10) auf der Beschichtung adsorbieren und in einer Desorptionsphase die Analyten von der Beschichtung in die Analysevorrichtung (12) eingebracht werden, dadurch gekennzeichnet, daß in der Desorptionsphase ein Trägerfluid (18) durch den Tubus (16) geleitet wird, welches die Analyten zur Analysevorrichtung (12) transportiert.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Analysevorrichtung (12) als Gaschromatograph (14) ausgebildet ist und das Trägerfluid (18) mittels einer Umschaltvorrichtung (22), z. B. ein Mehrwegeventil (46), insbesondere ein 3/2-Wegeventil oder dergleichen, entweder durch den Tubus (16) zur Kapillarsäule (20) oder im wesentlichen direkt zur Kapillarsäule (20) des Gaschromatographen (14) geleitet wird.

15. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerfluid (18) von der Umschaltvorrichtung (22) durch eine Durchbrechung (30) insbesondere im Zylinder (26) der Spritze (24) zum Tubus (16) geführt wird.

16. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Tubus (16) bzw. ein Abschnitt (38) des Tubus (16) während der Adsorptionsphase von einer Kühlvorrichtung gekühlt oder mit Kühlmitteln (42) beaufschlagt wird.

17. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Tubus (16) bzw. ein Abschnitt (38) des Tubus (16) während der Desorptionsphase von einer Heizvorrichtung (40) erwärmt wird.

18. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß ein Injektor (36) des Gaschromatographen (14) mittels einer Kühl-/Heizvorrichtung (48) während der Desorptionsphase gekühlt und anschließend wenigstens zu Beginn der Analysephase erwärmt wird.

19. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Extraktion und Analyse mittels eines Automaten, z. B. Autosampler, erfolgt, mit dem die Analyten aus der Probe (10) halb- oder vollautomatisch extrahiert und anschließend analysiert werden.

20. Vorrichtung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß während der Adsorptionsphase die Spritze (24) mittels des Automaten betätigt und/oder die Spritze (24) der Probe (10) bzw. der Analysevorrichtung (12) durch den Automaten zugeführt und/oder die Umschaltvorrichtung (22) für das Trägerfluid (18) von dem Automaten gesteuert und/oder die Heiz- und/oder Kühlvorrichtung(en) (40, 42, 48) von dem Automaten ablaufgesteuert geschaltet werden.

---

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

---

- Leerseite -



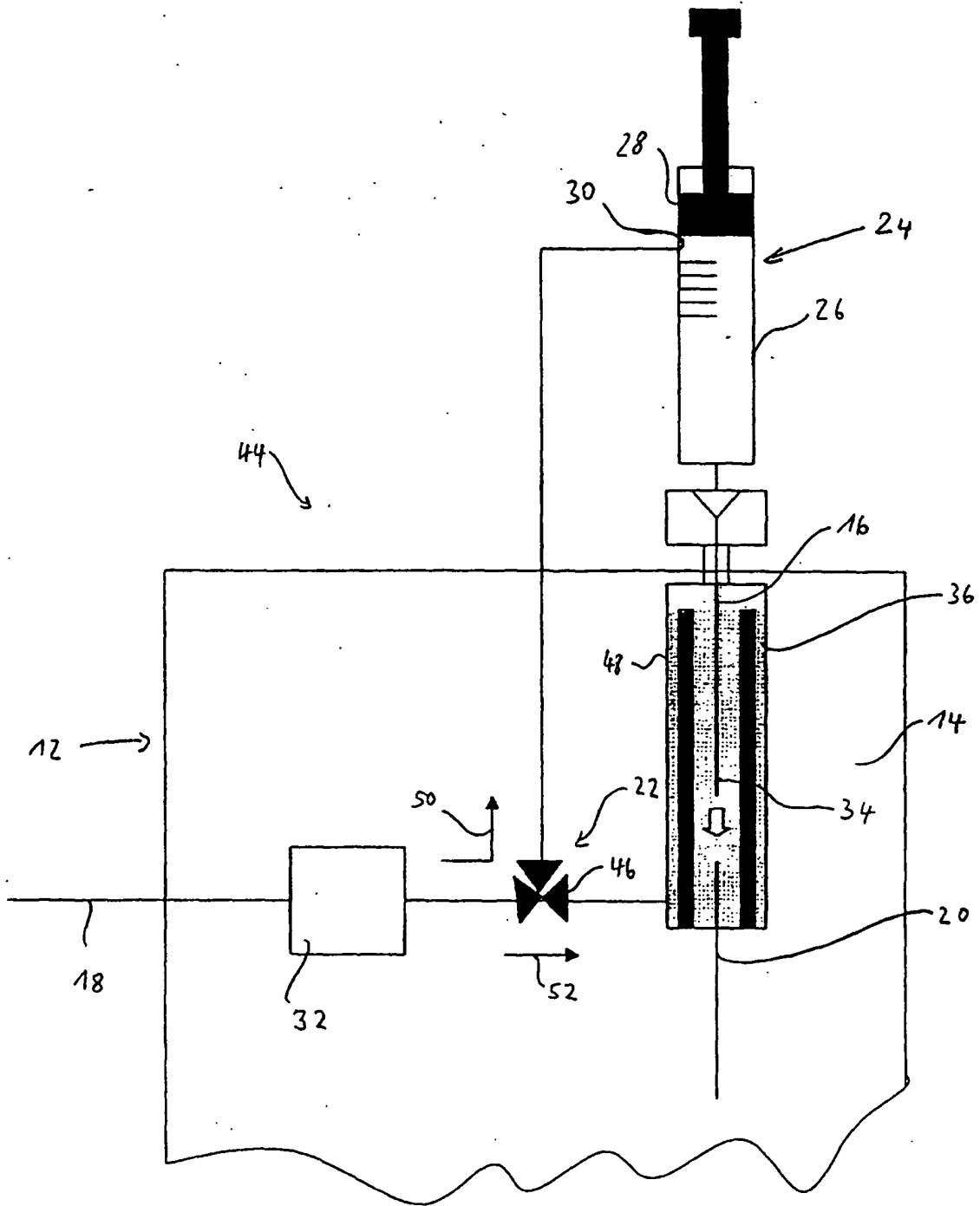


Fig. 2

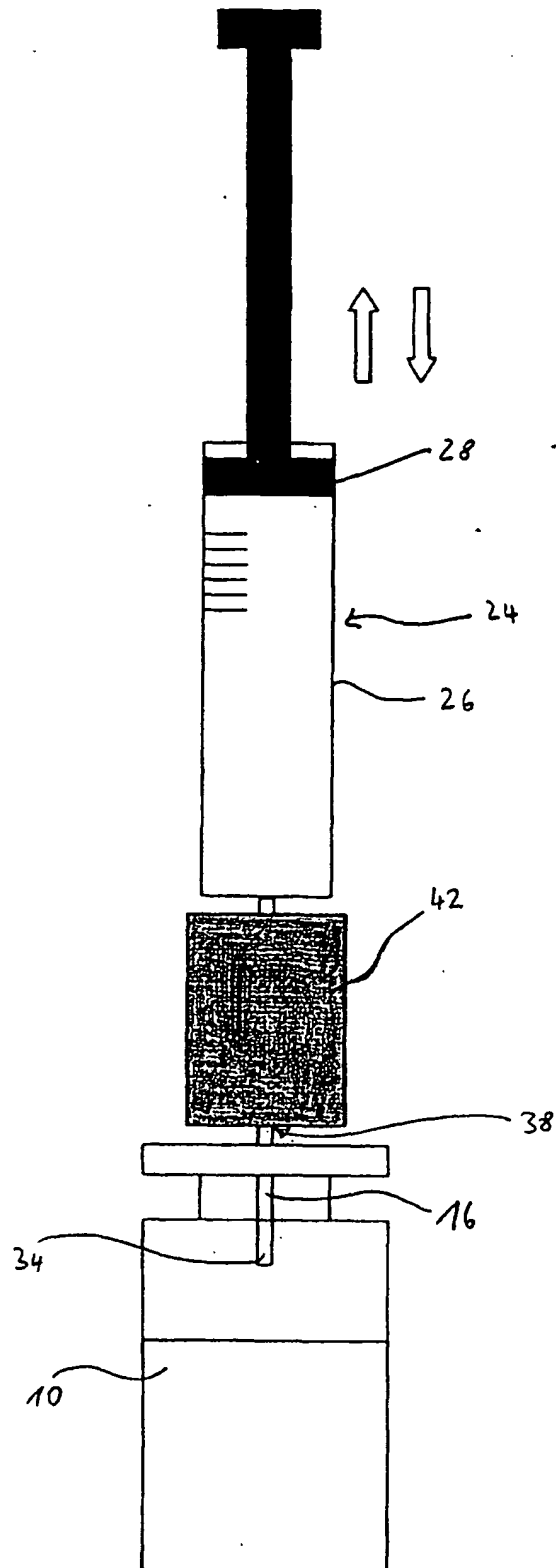


Fig. 3

